

Über α - und β -Naphtochinolin.

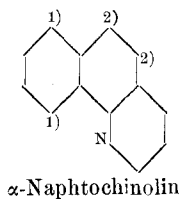
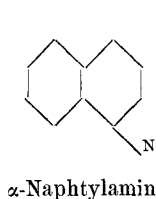
Von **Zd. H. Skrap** und **A. Cobenzl**.

(Aus dem Laboratorium der Wiener Handelsakademie.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1883.)

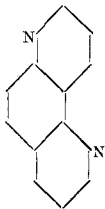
Vor längerer Zeit hat der Eine¹ von uns unter dem Namen α -Naphtochinolin eine Base der Chinolinreihe beschrieben, welche entsteht, wenn α -Naphtylamin, α -Nitronaphtalin, Glycerin und Schwefelsäure erhitzt werden und die Zusammensetzung $C_{13}H_9N$ besitzt, daher vom Anthracen oder Phenanthren in derselben Weise abgeleitet werden kann, wie Chinolin vom Naphtalin, Pyridin vom Benzol, d. i. durch den Ersatz einer CH-Gruppe durch ein N-Atom.

Die Constitution des α -Naphtochinolins ist schon in Folge seiner Entstehung zweifellos die unten angeführte, also ähnlich der des Phenanthrens. Die Untersuchung seiner Oxydationsproducte hatte nun insofern grosses Interesse, als das α -Naphtochinolin einmal als Naphtalinderivat sich verhalten, also bei der Oxydation eine Chinolindicarbonsäure liefern könnte, analog der Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin, das anderemal aber seine phenanthrenartige Structur sich Geltung verschaffen und aus demselben dann durch blosse Sauerstoffaddition eine Dicarbonsäure entstehen konnte, die mit der Diphtensäure zu vergleichen wäre. Der erste Process verläuft, wenn in untenstehender Formel des Naphtochinolins die mit 1), der zweite, wenn die mit 2) bezeichneten C-Atome Carboxylgruppen liefern.

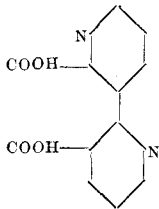


¹ Monatshefte, II, 139.

Die letztere Möglichkeit war von vornherein besonders ins Aug' zu nehmen, da der Eine von uns in ähnlichem Falle, d. i. beim Phenanthrolin¹ aus *m*-Diphenylamin, das als Phenanthren mit zweimaligem Ersatz von CH durch N anzusehen ist, tatsächlich einen glatten Übergang in eine der Diphensäure analoge Verbindung, die Dipyridyldicarbonsäure beobachtet hat.



Phenanthrolin



Dipyridyldicarbonsäure

Doch war auch der erste Process nicht ganz unmöglich, da das Phenanthrolin ja nur einen, das α -Naphtochinolin aber zwei Benzolringe besitzt, also zweierlei bei der Oxydation relativ leicht angreifbare Atomgruppen.

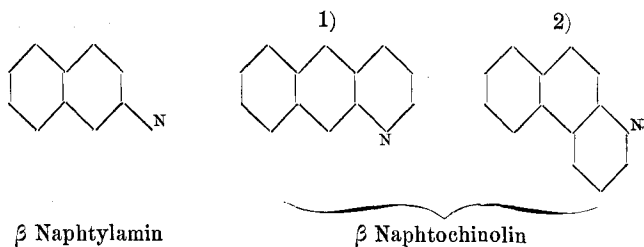
Um unserer Arbeit einen allgemeineren Charakter zu geben, versuchten wir aus dem β -Naphtylamin eine dem α -Naphtochinolin isomere Base darzustellen, was in der That gelang und ist auch die Oxydation dieser neuen Chinolinbase vorgenommen worden, um die Constitution des zweiten, des β -Naphtochinolins womöglich festzustellen.

Die Bildung einer Chinolinbase aus dem β -Naphtylamin vermittelt der Glycerinreaction kann nämlich in zweifacher Art vor sich gehen, es ist im vorhinein ebenso gut die Entstehung eines in der Anordnung der C-Atome dem Anthracen ähnlichen Körpers zu erwarten, wie die eines phenanthrenartigen.

In Wirklichkeit bildet sich ein Körper der zweiten Formel, wie seine Untersuchung zweifellos nachwies. S. S. 3.

Die Structur der beiden Naphtochinoline liess ferner hoffen, durch Abbau derselben zu Pyridincarbonsäuren von bekannter Stellung zu kommen und die wichtige Frage über Constitution der Monocarbonsäuren des Pyridins endgültig zu beantworten. Wir wollen uns hierüber erst weiter unten äussern.

¹ Monatshefte, III, 570.



Darstellung des β -Naphtochinolins.

Zur Gewinnung des β -Naphtochinolins haben wir, wie in vielen anderen Fällen, β -Naphtylamin, Glycerin und Schwefelsäure, dann aber Nitrobenzol verwendet, das als Oxydationsmittel ebenso dienen sollte, wie sonst die dem Amin correspondirende Nitroverbindung. Diese Abänderung war aus präparativen Gründen geboten und bot die Möglichkeit, zu prüfen, ob auch hier neben der Chinolinbase, herrührend aus dem Amin, dem erwarteten Naphtochinolin, eine zweite aus dem Nitrokörper entstehe, also Chinolin. Dass das Nitrobenzol bei der Chinolin-Glycerinreaction in vielen Fällen Verwendung finden kann, war, nebenbei bemerkt, schon lange festgestellt, bevor H. la Coste darüber Mittheilung gemacht hat.

Es sei gleich an dieser Stelle hervorgehoben, dass wir im Reactionsproduct vergeblich Chinolin zu fassen suchten, der Übergang vom Nitrokörper in das Chinolinderivat also nicht immer stattfindet.¹

Folgende Vorschrift können wir als verlässlich empfehlen. 28 Grm. β -Naphtylamin, 13 Grm. Nitrobenzol, 50 Grm. Glycerin und 40 Grm. englische Schwefelsäure werden vor dem Rückflusskühler im Ölbad erhitzt, wobei die anfangs breiige Masse flüssig und braunschwarz gefärbt wird. Bei etwa 150° tritt eine lebhaftere Reaction ein, während welcher der Kolben aus dem Bade gehoben wird, schliesslich erwärmt man auf 150—160°, im Ganzen fünf

¹ Aus Nitrobenzol entsteht Chinolin, wenn es gleichzeitig mit *m*-Amidobenzoessäure oder *p*-Phenylendiamin in die Glycerinreaction ein-
geht. Ebenso liefert *o*-Nitrophenol mit Anilin gemengt erheblich *o*-Oxy-
chinolin.

Stunden, nach welcher Zeit das Nitrobenzol fast vollständig verschwunden ist.

Dem Kolbeninhalt setzt man das dreifache Volumen Wasser, dann eine concentrirte Lösung von 20 Grm. Ätzkali zu, filtrirt von den ausfallenden theerigen Massen ab und gewinnt aus dem lichtbräunlichen Filtrate das Naphtochinolin am besten derart, dass man es mit Äther überschichtet, unter Schütteln und guter Kühlung mit Ätzkali bis zur alkalischen Reaction versetzt, das im Äther gelöste Chinolinderivat sodann mit Pottasche trocknet und, nach Verjagen des Äthers am Wasserbade, über freiem Feuer destillirt. Über der Thermometergrenze destillirt ein fast farbloses, leicht erstarrendes Öl über, das durch nochmalige Destillation, am leichtesten und vollständigsten aber durch Überführung in das in Alkohol schwer lösliche Sulfat ganz rein erhalten wird.

Das β -Naphtochinolin ist, frisch dargestellt, nahezu farblos, kleinstrahlig krystallinisch, sehr leicht in Äther, Alkohol und Benzol löslich, leicht in verdünnten Säuren, sehr schwierig in Wasser löslich. Aus der kochend bereiteten wässerigen Lösung krystallisiren beim Erkalten kleine glänzende Schüppchen von schneeweisser Farbe. Sehr bald wird es aber röthlich oder gelblich bis lichtgelbbraun gefärbt, mit Wasserdampf ist es sehr schwer flüchtig, in der Kälte riecht es fast gar nicht, in der Wärme intensiv doch nicht unangenehm, dem α -Naphtochinolin äusserst ähnlich. Es schmilzt bei 90° uncorr. und erstarrt leicht wieder krystallinisch. Ganz reine Substanz ist nahezu unzersetzt destillirbar. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid braun, allmählig fallen braune eisenhydroxydähnliche Flocken aus, Eisenvitriol verändert nicht, Silbernitrat bewirkt eine gallertartige, beim Schütteln krystallinisch werdende Fällung, die in heissem Wasser ziemlich leicht, aber nicht ohne Zersetzung löslich ist. Kupferacetat färbt olivengrün, bei weiterem Zusatz smaragdgrün, endlich wird die Flüssigkeit trübe und es fallen hübsche grüne Kryställchen, anscheinend Prismen aus.

0·2533 Grm. über Schwefelsäure getrocknet gaben bei der Elementaranalyse 0·8083 Grm. CO_2 und 0·1184 Grm. H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$	Gefunden
C 87·15	87·02
H 5·03	5·19.

Zur weiteren Charakterisirung der neuen Base haben wir einige Salze derselben dargestellt.

Salzsäureverbindung. Aus der mit concentrirter Salzsäure versetzten Lösung der Base in Alkohol krystallisiren lange spröde Nadeln von weisser Farbe, mit schwachem Stich ins Gelbe. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich, nicht aber zerfliesslich, sehr schwer in Alkohol löslich. Im Röhrchen erhitzt, sublimiren und destilliren sie unter schwacher Salzsäureentwicklung, das Sublimat ist in Wasser vollständig löslich.¹ Die Krystalle enthalten Wasser, das beim Trocknen bei 100° entweicht, wobei aber auch schon geringe Zersetzung und Verflüchtigung der Trockensubstanz wahrzunehmen ist. Auf die Bestimmung des Krystallwassers wurde desshalb verzichtet.

1) 0.6352 Grm. lufttrocken analysirt gaben 0.3570 Grm. AgCl.

2) 0.4251 " " " " 0.2480 " " "

Berechnet für $C_{13}H_9N \cdot HCl + 2H_2O$	Gefunden	
	1.	2.
ClH. 14.11	13.91	13.85 Proc.

Das Platindoppelsalz ist ein röthlichgelber, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser nicht, in Salzsäure sehr schwer löslich ist.

0.2518 Grm. verloren bis 110° getrocknet 0.0052 Grm. und hinterliessen 0 0632 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_{13}H_9N)_2H_2Cl_6Pt + H_2O$	Gefunden	
H ₂ O. 2.29	2.07	
Pt 24.84	25.09.	

Das Chromat ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, der auf Zusatz wässriger Chromsäurelösung zur Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure ausfällt. In vollkommen reinem Zustande kann es, ohne Veränderung zu erleiden, mit Wasser

¹ Darnach löst sich das in Wasser nicht lösliche β -Naphtochinolin in den Lösungen seiner Salze klar auf, wie dies bei ähnlichen Basen schon oft beobachtet worden ist.

gekocht werden, war jedoch die Base verunreinigt, zersetzt es sich beim Kochen, ja schon bei Darstellungen in der Wärme. Die kochend gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten ölig, ein Theil der gelösten Substanz fällt als erstarrendes Harz aus, ein anderer setzt sich später in hellgelben kurzen Prismen an.

Zur Analyse kam lufttrockene Substanz.

- 1) 0·2034 Grm. gaben 0·0533 Grm. Cr_2O_3
 2) 0·3615 " " 0·0958 " " "

Berechnet	Gefunden	
für $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N})_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1.	2.
Cr. 18·34	18·04	18·24

Pikrinsäureverbindung. In der üblichen Weise dargestellt, ist sie ein lichtgelber krystallinischer Niederschlag, der in Alkohol und Benzol selbst in der Hitze schwer löslich ist, beim Erkalten in feinen Prismen ausfällt, die unter vorhergehender Dunklerfärbung bei 251 — 252 uncorr. schmelzen.

Jodmethylverbindung. Die in der 12fachen Menge Äther gelöste Base, mit etwas überschüssigem Jodmethyl versetzt (das $1\frac{1}{2}$ -fache der theoretischen Menge), scheidet nach und nach feine, grüngelbe Nadeln ab, deren Menge nach drei Tagen sich nicht mehr vermehrt, trotzdem ein grosser Theil des Naphtochinolins noch unverändert ist. Um anhaftende Base zu entfernen, werden die Nadeln wiederholt aus Wasser krystallisirt und dann von lichtgelber Farbe erhalten. Sie schmelzen unter Braunfärbung bei 200 — 205°, enthalten Krystallwasser, das bei 100° unter Dunkelfärbung entweicht und fluoresziren in Lösung schwach blau.

0·2500 Grm. verloren 0·0259 Grm. H_2O .

0·2234 " Trockensubstanz gaben 0·1650 Grm. Ag J.

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}, \text{CH}_3\text{J} + 2\text{H}_2\text{O}$	
H_2O 10·09	10·36

Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}, \text{CH}_3\text{J}$	
J. 39·56 Proc.	39·91.

Oxydation des β -Naphtochinolins.

Die kochende Lösung des β -Naphtochinolins in verdünnter Schwefelsäure wird nach Zusatz einer nicht zu kleinen Menge von Chromsäure allmählig oxydirt, die weiter zugesetzte Chromsäure dann ziemlich rasch verbraucht. Die Oxydation geht aber sehr wenig glatt vor sich, da ein Theil der Base unverändert bleibt, ein anderer total verbrennt und nur ein kleiner Rest in das unten beschriebene Oxydationsproduct verwandelt wird. In einem Versuche kamen pro Mol. Base 90 zur Wirkung, trotzdem war die Hälfte jener wiederzugewinnen.

Versuche, ein intermediäres Oxydationsproduct zu gewinnen, blieben ganz resultatlos, selbst als genau die Verhältnisse eingehalten wurden, unter denen, wie weiter unten beschrieben ist, aus α -Naphtochinolin sehr glatt ein chinonartiger Körper entsteht.

Ziemlich glatt dagegen wird das β -Naphtochinolin von Kaliumpermanganat oxydirt, vorausgesetzt, dass dieses in verdünnter Lösung und bei mittlerer Temperatur einwirkt und geht es dann ohne nachweisbare Nebenproducte in eine gut krystallisirte Dicarbonsäure über, deren Zusammensetzung $C_{13}H_9NO_4$ ist, die also durch blosse Aufnahme von 40 entstanden ist.

Die besten Ausbeuten resultirten, als auf je 5 Grm. Base in etwa 700 Grm. Wasser vertheilt, bei etwa $40-50^\circ$ nach und nach eine kaltgesättigte Lösung von 12 Grm. $KMnO_4$ in Wirkung kam. Die Vertheilung der Base ist am bequemsten durch Schmelzen unter Wasser, Abkühlen und Schütteln zu bewerkstelligen. Die Entfärbung der Chamäleonlösung geht ziemlich rasch vor sich, in der Regel wird sie schon bei Zusatz des letzten Antheiles sehr auffällig langsam, immer aber wenn allenfalls noch 10—20 CC. überschüssiger Permanganatlösung zugegossen werden.

Die vom Manganniederschlag durch Decantation, wiederholtes Auskochen und endlich durch Pressen getrennte Lösung des Oxydationsproductes riecht trotzdem noch stark nach unveränderter Base, die beim Concentriren dann ausfällt, aber so nur in Spuren wiedergewonnen wird. Die Abscheidung der Säure haben wir in verschiedener Weise versucht, immer aber erst dann, nachdem die organischen Kalisalze nach Neutralisation mit Schwefelsäure durch Alkohol vom Kaliumsulfat getrennt waren.

Wir können dabei die Bemerkung nicht unterlassen, dass es häufig nicht nur überflüssig, sondern auch direct nachtheilig ist, in ähnlichen Fällen zur Trockene zu dampfen und dann die Salzmasse mit Alkohol zu extrahiren und dass die Trennung vollständiger und leichter geschieht, wenn aus der concentrirten Lösung das Kaliumsulfat durch Zusatz von etwas mehr als dem gleichen Quantum Alkohol ausgefällt wird, da ja doch viele Kalisalze und fast alle der Säuren in der Pyridin- und Chinolinreihe in absolutem Alkohol äusserst schwer, dagegen in verdünntem ziemlich leicht löslich sind, anderseits Kaliumsulfat in verdünntem Alkohol so gut wie nicht gelöst bleibt.

Die durch Destillation vom Alkohol befreite Lösung des Kalisalzes gibt mit Silber und Bleisalzen Niederschläge, die mit SH_2 zerlegt, die entstandene Säure liefern; da die Metallsalze in Wasser merklich löslich sind, ist diese Methode aber nicht vortheilhaft. Kupfer kann man zur Ausfällung aus weiter unten stehendem Grunde schon gar nicht verwenden, es ist daher am einfachsten, das Kalisalz vorsichtig mit Salzsäure zu versetzen, worauf die schwerlösliche Säure in wenig gefärbten Krystallkörnern ausfällt. Die Mutterlauge wird unter Zusatz von etwas Salzsäure eingedampft, mit Alkohol die Salzsäureverbindung der Säure ausgezogen, die dann mit Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Durch blosses Umkrystallisiren der Säure aus Wasser wird sie selbst unter Zufügung von Thierkohle schwierig weiss erhalten. Direct weisse Säure entsteht, wenn die verdünnte alkoholische Lösung des rohen Kalisalzes durch Eindampfen bis zum Syrup und Vermischen mit Alkohol zur Krystallisation gebracht und die mit Alkohol gewaschenen Krystalle des gereinigten Salzes zerlegt werden. Diese mit Verlust verbundene Reinigung ist aber weniger bequem, als wenn man die rohe Säure in ihre in verdünnter Salzsäure schwer lösliche Salzsäureverbindung überführt, dieselbe durch einmaliges Umkrystallisiren reinigt und sie dann mit Wasser zerlegt.

Einmaliges Umkrystallisiren der ausgeschiedenen feinkörnigen Säure aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle liefert sie dann absolut rein.

Die Ausbeute an mit Salzsäure direct ausgefallter Säure betrug in einem Falle aus 65 Grm. Base 58 Grm. Säure, d. i. über

60 Procent der theoretisch möglichen Menge. Als zuvor reines Kalisalz dargestellt und dieses mit Salzsäure zersetzt wurde, betrug die Ausbeute nicht ganz 50 Procent.

Die Säure wollen wir β -Phenylpyridindicarbonsäure nennen, um einerseits ihre Constitution auszudrücken, wie sie bei weiterer Untersuchung erkannt wurde, anderseits aber auch die Entstehung aus dem β -Naphthochinolin.

Sie ist in reinem Zustande absolut farblos, in kaltem Wasser schwer, ziemlich leicht in heissem löslich, ähnlich auch in Alkohol. Aus Wasser erhält man sie in farblosen, zackigen, unregelmässigen Krystallen, die häufig weiss und undurchsichtig sind, aus Alkohol krystallisirt sie in kurzen wasserklaren, besser gestalteten Prismen.

Äther, Benzol lösen äusserst schwierig. Die wässrige Lösung der Säure wird auf Zusatz von Eisenvitriol orangeroth gefärbt, von Eisenchlorid gelblichweissflockig gefällt; der Niederschlag ist im Überschusse des Fällungsmittels und in Soda löslich, aus letzterer Lösung fallen später braune Flocken. Kupferacetat bringt sehr vorsichtig zugesetzt einen anfangs beim Schütteln wieder verschwindenden bläulichen Niederschlag hervor, der endlich bleibend wird, sich dann rothviolett färbt, in geringem Überschusse von Kupferacetat, besonders aber in der Wärme sich sehr leicht zur prächtig azurblauen Flüssigkeit löst. Aus dieser fallen dann mitunter nach mehreren Tagen lichtgrüne Krystallwärzchen aus. Silbernitrat gibt gleichfalls erst im Überschusse zugesetzt einen weissen krystallinischen, sehr schwer löslichen Niederschlag. Bromwasser scheidet nach kurzer Zeit lichtgelbe Krystalle aus; eine ähnliche Verbindung entsteht, wenn feste Säure mit Brom am Wasserbade erwärmt wird. Es hinterbleibt dabei eine gelbe krystallinische Masse, die am Wasserbad erwärmt, nur schwach nach Brom riecht, dieses aber auch bei längerem Trocknen grösstentheils festhält. In kochendem Wasser löst sie sich unter Entwicklung von Bromdampf farblos auf, beim Erkalten krystallisirt unveränderte Säure. Ebenso erfolglos wie dieser Bromirungsversuch war der, die Nitrogruppe einzuführen; auch aus der Lösung in rauchender Salpetersäure gewinnt man die Säure vollständig unverändert wieder. In beiden Fällen erhält man Säure von grosser Reinheit, so dass das Verhalten gegen Salpetersäure

und Brom bei Reindarstellung der Säure mit grossem Vortheil zu benützen ist.

Die β -Phenylpyridindicarbonsäure schmilzt im Capillarrohr bei 207 uncorr, am Platinblech erhitzt, schmilzt sie unter Aufschäumen, verbreitet aromatisch nicht nach Pyridin riechende Dämpfe und hinterlässt sehr wenig Kohle. Sie schmeckt schwach und unangenehm sauer. Ihr Verhalten beim Erhitzen wird weiter unten noch besprochen werden.

Um ihre Reactionen mit Metallsalzen festzustellen, lösten wir 1 Grm. Säure als neutrales Ammonsalz in 50 CC. Wasser auf. Diese Lösung reagirt wie folgt mit:

Chlorcalcium: Erst nach langem Stehen feine federartig verzweigte Nadeln.

Chlorbaryum: Nach noch längerer Zeit weisse kurze Prismen.

Eisenvitriol: Dunkelorange-rothe Färbung, bald darauf braune Trübung.

Eisenchlorid: Gelblichen Niederschlag.

Nickelsulfat: Lichtblaue Färbung. Bei weiterem Zusatz grünlichblaue Fällung die beim Kochen gelöst, nach dem Erkalten in chromchlorid-ähnlichen Schüppchen wieder abgeschieden wird.

Kobaltnitrat: Färbt anfangs lichtgelb, dann rosa.

Silbernitrat: Gelblichweisse Fällung, beim Kochen krystallinisch werdend.

Bleizucker: Ebenso.

Kupferacetat: Reagirt genau so wie mit freier Säure.

Quecksilberchlorid: Weisser flockiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen anfangs löst, dann aber während dem Kochen krystallinisch ausfällt.

Quecksilberoxydulnitrat: Reagirt wie Blei- und Silbersalze.

Sämmtliche Niederschläge werden erst bleibend, wenn eine gewisse Menge des Fällungsmittels zugesetzt worden ist.

0·2444 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 0·5716 Grm. CO₂ und 0·0858 Grm. H₂O.

0·5014 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 23·5 CC. N bei 753 Mm. und 20·5° C.

Berechnet für C ₁₃ H ₉ NO ₄	Gefunden
C 64·19	63·78
H 3·70	3·90
N 5·76	5·27.

Die lufttrockene Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° vollständig entweicht.

0·2717 Grm. verloren 0·0170 Grm. H₂O.

Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_9NO_4 + H_2O$	
H ₂ O 6·89	6·25.

Salze der β -Phenylpyridindicarbonsäure.

Neutrales Kaliumsalz. $C_{13}H_7K_2N_2O_4 + 3H_2O$. Die mit Ätzkali neutralisirte Säurelösung dunstet über Schwefelsäure zu einer glasigen Masse ein, die mit Alkohol übergossen aber bald in ein krystallinisches weisses Pulver zerfällt, das unter dem Mikroskop Blättchen zu erkennen gibt und durch Waschen mit Alkohol von der Mutterlauge leicht zu befreien ist, da es zwar in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber fast nicht löslich ist. Das Salz enthält Krystallwasser, das über 300 erst vollständig entweicht und kann bis 360 erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

0·2497 Grm. bis 300° getrocknet, verloren 0·0364 Grm. H₂O und gaben 0·1157 Grm. K₂SO₄.

Berechnet	Gefunden
3H ₂ O 14·47	14·58
K 20·96	20·80.

Saures Kaliumsalz. $C_{13}H_8KN_2O_4 + 2H_2O$. Dasselbe wird ganz so wie das Neutralsalz in mikroskopischen Blättchen erhalten, die sich auch in der Löslichkeit von jenem nicht unterscheiden. Es enthält Krystallwasser, das grösstentheils bei 120°, vollständig aber erst bei 170° entweicht.

0·2270 Grm. gaben bis 170° erhitzt 0·0260 Grm. H₂O und lieferten dann 0·0610 K₂SO₄.

Berechnet	Gefunden
2H ₂ O 11·36	11·45
K 12·35	12·06.

Neutrales Calciumsalz. $C_{13}H_7CaNO_4 + 3H_2O$. Das Calciumsalz bleibt trotz seiner relativen Schwerlöslichkeit lange in Lösung und kann desshalb auch durch Neutralisation der in kochendem Wasser suspendirten Säure mit Calciumcarbonat oder Kalkmilch dargestellt werden; bei starkem Concentriren fällt es

dann in glänzenden Prismen aus, die, einmal gebildet, sich auch in kochendem Wasser schwer lösen. Mitunter dampft seine Lösung glasig ein und krystallisirt es dann bei ruhigem Stehen erst allmählig, rasch aber beim Verreiben mit schon fertigen Krystallen.

Das Krystallwasser entweicht erst bei 240° vollständig.

0·2112 Grm. verloren bei 240° 0·0334 Grm. H₂O und gaben 0·0853 Grm. CaSO₄.

Berechnet für $C_{13}H_7NO_4$	Gefunden
Ca 14·24	14·11
3H ₂ O .. 16·12	15·81.

Das neutrale Baryumsalz, C₁₃H₇BaNO₄ + 4½H₂O, wird so erhalten, wie für das Calciumsalz beschrieben ist, krystallisirt in langgestreckten mikroskopischen Täfelchen und löst sich beim Kochen mit Wasser unschwer wieder auf.

0·3352 Grm. gaben 0·3864 Grm. CO₂, 0·1041 Grm. H₂O und 0·1434 Grm. BaCO₃.

0·2333 Grm. bis 250° getrocknet, verloren 0·0399 Grm. H₂O.

Berechnet für $C_{13}H_7BaNO_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
C 33·99	34·04
H 3·48	3·45
Ba 29·63	29·75
4½H ₂ O. 17·64	17·10.

Silbersalz. Die heisse wässrige Lösung der Säure mit soviel Silbernitrat vermischt, als sich für Bildung des Neutralsalzes berechnet, lässt beim Erkalten kleine dicke Blättchen fallen, die in Wasser schwer löslich und nach ihrer Zusammensetzung weder Neutral- noch saures Salz, sondern ein übersaures Salz der Zusammensetzung C₁₃H₈AgNO₄ + C₁₃H₉NO₄ sind, für welche die Analyse, mit Ausnahme des zu hoch gefundenen C-Gehaltes gut stimmt.

0·2586 Grm. lufttrocken analysirt, gaben 0·5081 Grm. CO₂, 0·0711 Grm. H₂O und 0·0470 Grm. Ag.

Berechnet	Gefunden
C 52·61	53·59
H 2·87	3·05
Ag 18·21	28·17.

Kupfersalze. Setzt man zur Lösung des neutralen Ammonsalzes unter sehr gelindem Erwärmen vorsichtig Kupferacetat zu, so dass kein Überschuss verbraucht wird, was daran zu erkennen ist, dass die obenstehende Flüssigkeit dann kaum gefärbt ist, erhält man einen lichtgrünen, krystallinisch werdenden Niederschlag, der seine Farbe weder bei weiterem Stehen, noch beim Trocknen verändert. In Wasser ist er gar nicht, in Kupferacetat dagegen leicht, und zwar mit blauer Farbe löslich.

0·2818 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·4166 Grm. CO₂, 0·0987 Grm. H₂O und 0·0606 Grm. CuO.

Diese Zahlen stimmen annähernd mit denen überein, die für ein Neutralsalz mit 4 Mal H₂O sich berechnen:

Berechnet für C ₁₃ H ₇ CuNO ₄ +4H ₂ O	Gefunden
C 41·46	40·32
H 3·99	3·89
Cu 16·82	17·17.

Ein anderes Kupfersalz von schön lichtvioletter Farbe und das zweifellos identisch ist mit dem gleich gefärbten, welches aus dem Ammonsalz mit schon etwas überschüssigem Kupferacetat entsteht, kann man durch vorsichtiges Eintragen von feingeschlammten Kupferoxyd in kochende Säurelösung erhalten; die Darstellung desselben ist oft spielend leicht, manchmal ballt sich das Salz so zusammen, dass auch ein grosser Säureüberschuss das Kupferoxyd nicht ganz löst.

Die zwar nicht scharfstimmenden Analysendaten lassen doch keinen Zweifel, dass eine Verbindung von 1 Molekül Neutralsalz mit 1 Molekül saurem Salz vorliegt.

0·2906 Grm. lufttrocken analysirt, gaben 0·5366 Grm. CO₂, 0·0866 Grm. H₂O und 0·0512 Grm. CuO.

Berechnet für C ₁₃ H ₇ CuNO ₄ +(C ₁₃ H ₉ NO ₄) ₂ Cu	Gefunden
C 54·67	55·06
H 2·69	3·31
Cu 14·71	14·06.

Die β -Phenylpyridindicarbonsäure gibt auch Salze, in denen sie die Rolle der Base spielt; das Chlorhydrat und Chloroplatinat sind ausführlicher untersucht worden.

Die Salzsäureverbindung $C_{13}H_9NO_4, HCl$ krystallisirt aus der heiss bereiteten Lösung der Säure in mässig verdünnter Salzsäure beim Erkalten in kleinen Krystallkörnern, die in Salzsäure sehr schwer, in wenig Wasser leicht und unverändert löslich sind, dann wieder in hübschen wasserklaren Prismen auskrystallisiren, in viel Wasser gelöst aber allmählig die freie Carbonsäure abscheiden. Absoluter Alkohol löst sie ziemlich schwierig, sie krystallisirt wasserfrei.

0·2674 Grm. lufttrocken analysirt, gaben 0·1369 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_{13}H_9NO_4, HCl$	Gefunden
HCl. 13·05	13·02.

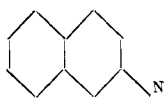
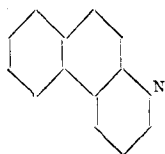
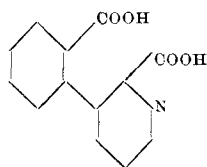
Das Platindoppelsalz bildet sich beim Stehen der vermischten Lösung von Chlorhydrat und Platinchlorid im Exsiccator als gelbes krystallinisches Pulver, das merklich in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich ist, auch ziemlich leicht in Alkohol. Aus der heissen wässerigen Lösung fällt es beim Erkalten als gelbes Öl aus, das erst nach langem Stehen in Krystalle übergeht.

0·2646 Grm. verloren bei 105° 0·0122 Grm. H_2O und hinterliessen 0·0546 Grm. Pt.

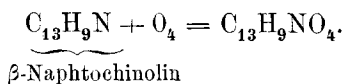
Berechnet für $(C_{13}H_9NO_4)_2H_2Cl_6Pt + 2\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H_2O 4·78	3·61
Pt 20·72	20·64.

Die glatte Überführung des β -Naphtochinolins in eine Dicarbonsäure der Formel $C_{13}H_9NO_4$ spricht entschieden dafür, dass die Constitution des ersteren eine phenanthrenartige und die β -Phenylpyridindicarbonsäure als eine Diphensäure der Pyridinreihe aufzufassen ist.

Der Zusammenhang von β -Naphtylamin, β -Naphtochinolin und β -Phenylpyridindicarbonensäure wird durch nachstehende Formeln ausgedrückt:

 β -Naphtylamin β -Naphtochinolin β -Phenylpyridindicarbon-
säure

die Entstehung der Säure durch die Gleichung



β -Phenylpyridinmonocarbonsäure.

Bei vorsichtigem Erhitzen der eben beschriebenen Dicarbon- säure in einem Proberohre destillirt unter Kohlensäureent- wicklung ein gelbes Öl in den kälteren Rohrtheil über, das bald fest glasig wird und erst nach langem Stehen krystallisirt, rasch aber wenn es in weichem Zustand mit einem Glasstab gerieben wird. Kohle scheidet sich dabei fast gar nicht ab. In Alkohol löst sich das Öl mit gelber Farbe leicht auf, die sauer reagirende Lösung scheidet beim Erkalten weiche weisse Nadeln einer Monocarbonsäure des Phenylpyridins ab, die wir folgendermassen in grösserer Menge erhielten.

8.31 Grm. wasserfreier Dicarbonsäure wurden in einem Ölbade allmählig erhitzt. Bei 180° verflüssigte sich der Kolben- inhalt, und es begann die Entwicklung von Kohlensäure, die gegen 185° lebhafter wurde und nach etwa einer Stunde bei derselben Temperatur aufhörte. Die entweichende Kohlensäure passirte ein Chlorcalciumrohr und einen Kaliapparat, die Gewichts- zunahme der Kalilauge betrug 1.42 Grm., der Gewichtsverlust der Dicarbonsäure war 1.57 Grm.

Für den Verlust von 1 Molekül CO_2 berechnen sich dagegen 1.50 Grm. Wasser bildete sich nur in sehr kleinen Mengen, im

oberen Kolbentheil setzten sich Nadeln an, die mit dem geschmolzenen Kolbeninhalt aber identisch sind. Nicht in Kalilauge lösliche Gase waren nicht zu bemerken. Die geschmolzene Masse war braun gefärbt, enthielt aber nur wenige kohlige Flocken, wie beim Lösen zu sehen war. Der Verlauf der Reaction ist also sehr glatt.

Beim Kochen der erstarrten Masse mit viel Wasser geht bis auf wenige Flocken alles in Lösung.

Die wässrige Lösung scheidet beim Concentriren zunächst ein ockergelbes krystallinisches Pulver, ein Gemenge von der Monocarbonsäure mit einem harzigen Körper, dann weisse Krystalle der fast reinen Säure in langen spröden Prismen ab. Dieselben werden durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollständig rein erhalten.

Die β -Phenylpyridinmonocarbonsäure krystallisirt aus Alkohol in weichen weissen Krystallfäden, aus Wasser in spröden Nadeln, mitunter auch in grossen kurzen Prismen, die einmal auch aus verdünnt alkoholischer Lösung unreiner Substanz anschossen. Kaltes Wasser löst spärlich, weit mehr heisses, am reichlichsten Alkohol. Sie schmilzt bei 185° zu einer klaren Flüssigkeit, ihre wässrige Lösung wird durch Eisenvitriol nicht, von Eisenchlorid bräunlich gelb gefärbt, die letztere Lösung trübt sich beim Kochen. Der lichtblaue Niederschlag durch Kupfereetat löst sich anfänglich beim Schütteln wieder, wird bald nach seiner vollständigen Ausfällung schwer krystallinisch und schön licht röthlich violett gefärbt. Die durch Silbernitrat endlich entstehende Fällung wird in der Hitze theils harzig, theils gelöst, beim Erkalten dann wieder abgeschieden und ist ziemlich lichtempfindlich.

Die Säure enthält kein Krystallwasser; sie ist vollständig unzersetzt destillirbar, erstarrt glasig, wird aber beim Reiben mit einem Glasstab krystallinisch, die wässrige Lösung lässt auf Bromzusatz gelbe krystallinische Flocken fallen, die beim Kochen, besonders wenn etwas Alkohol zugesetzt wird, unter Bromverlust sich wieder lösen, dabei färbt sich die Flüssigkeit etwas grünlich.

Die Analyse bestätigte die in Folge der Entstehung wahrscheinliche Formel.

1) 0·2273 Grm. gaben 0·6006 Grm. CO₂ und 0·0912 Grm. H₂O.

2) 0·2268 " " 0·6021 " " " 0·0917 " "

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₁₂ H ₉ NO ₂	1)	2)
C	72·36	72·06	72·40
H	4·52	4·46	4·49.

Das Calciumsalz kann mittelst Calciumcarbonat bereitet werden, da es auch in kaltem Wasser leicht, noch reichlicher in heissem löslich ist. Aus der stark concentrirten Lösung schießt es in seidenglänzenden feinen langen Nadeln an. Sein Krystallwasser entweicht schon bei 130°, erst bei 250° beginnt es sich schwach zu bräunen.

0·1846 Grm. lufttrockene Substanz verloren bis 130° 0·0134 Grm. H₂O und hinterliessen 0·0516 Grm. CaSO₄.

	Berechnet	Gefunden
	für (C ₁₂ H ₈ NO ₄) ₂ Ca+2H ₂ O	
H ₂ O	7·62	7·26
Ca	8·47	8·22.

Kupfersalz. Diese schöne Verbindung ist oben schon beschrieben worden. Es ist in Wasser nicht löslich und anscheinend krystallwasserhältig, bei 170° noch vollständig, auch in der Farbe, unverändert.

0·2023 Grm. bei 100° getrocknet, hinterliessen 0·0354 Grm. DuO.

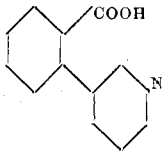
	Berechnet	Gefunden
	für (C ₁₂ H ₈ NO ₄) ₂ Cu	
Cu	13·72	13·95

0·2078 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0055 Grm. H₂O = 2·64 Proc.

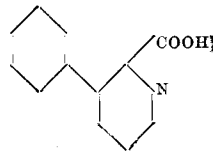
½ Molekul Krystallwasser verlangt 1·92, 1 Molekul Wasser 3·77 Percent Gewichtsverlust.

Die Aufarbeitung der Mutterlaugen der β-Phenylpyridin-dicarbonssäure lieferte stets neue Krystallisationen der beschriebenen Säure, so dass eine zweite Monocarbonssäure in nachweisbaren Mengen nicht entstanden ist.

Nachdem von den zwei Carboxylgruppen der β -Phenylpyridindicarbonsäure eine an Phenyl, die andere am Pyridinrest gebunden ist, könnten aus jener aber zwei verschiedene Monocarbonsäuren entstehen, von denen eine phenylierte Pyridinmonocarbonsäure, die andere eine Pyridylbenzoesäure wäre.



Pyridylbenzoesäure.



Phenylpyridinmonocarbonsäure.

Ob die von uns erhaltene Säure die eine oder die andere Constitution besitzt, konnte möglicherweise durch Oxydation derselben ermittelt werden, da bei Zerstörung des Phenylrestes eine phenylierte Pyridinmonocarbonsäure in eine zweibasische Säure, die Chinolinsäure $C_7H_5NO_4$, eine Pyridylbenzoesäure aber in eine Monocarbonsäure des Pyridins übergehen sollte.

Oxydation der β -Phenylpyridinmonocarbonsäure.

Salpetersäure greift die Monocarbonsäure auch bei längerem Kochen kaum an. 2 Grm. mit etwa 80 Grm. Salpetersäure in einer Retorte durch etwa 4 Stunden gekocht hinterliessen nach dem Abdestilliren und Eindampfen die unveränderte Säure von untadelhafter Weisse, so dass auf diese Art gefärbte Substanz leicht und ohne Verlust gereinigt werden kann.

Auch Kochen mit Königswasser verändert die Säure fast gar nicht. Die aus der Salpetersäurelösung rückgewonnene Substanz innerhalb sechs Stunden mit 600 Grm. eines Gemisches von gleichen Theilen concentrirter Salz- und Salpetersäure zweimal auf einen kleinen Rest abdestillirt, eingedampft und mit Natriumacetat versetzt lieferte 1.6 Grm. unveränderte Säure.

Besser greift sehr concentrirte Chromsäure an.

Die 1.6 Grm. Säure mit 10 Grm. Schwefelsäure und der nöthigen Menge Wasser auf etwa 40 CC. gebracht, zum Kochen erhitzt und mit 7 Grm. CrO_3 ($6.5 CrO_3$ berechnen sich theoretisch) in etwa 20 CC. H_2O gelöst, versetzt, färbten sich bald braun. Die Oxydation währte etwa 8 Stunden und wurde jedesmal als durch

einige Zeit eine weitere Farbenveränderung nicht beobachtet werden konnte, die Flüssigkeit durch Abdestilliren concentrirt, so dass zum Schluss das Volumen etwa 25 CC. betrug. Die grün-gelbe Flüssigkeit wurde mit SO_2 vollständig reducirt, mit möglichst wenig überschüssigem Kaliumcarbonat das Chrom ausgefällt, das farblose Filtrat genau neutralisirt, bis zur Ausscheidung von Kaliumsulfat eingeengt noch heiss mit etwas mehr als dem gleichen Quantum Alkohol vermischt, die alkoholische Lösung vom Kaliumsulfat abfiltrirt, abdestillirt und auf einen kleinen Rest gedampft. In gelinder Wärme schied sich bei allmählichem Zusatz von Kupferacetat anfangs ein pulveriges grünlichblaues Kupfersalz ab, dem sich später geringe Mengen eines gelbgrünen beimischten. Dasselbe mit SH_2 zersetzt gab ein farbloses Filtrat aus dem nach Concentration im Wasserbad kleine weisse Prismen anschossen, die in Löslichkeit in Wasser Form und Geruch mit der Nicotinsäure vollständig übereinstimmten bei 230—231 sich verflüssigten, nun ein blaugrünes Kupfersalz lieferten, das in Farbe und Form mit dem der Nicotinsäure ganz identisch ist und die in wenig Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid vermischt nach mehrtägigem Stehen grosse Tafeln einer Platindoppelverbindung abschieden, die mit der aus Nicotinsäure zum Verwechseln ähnlich ist.

Das Filtrat der ersten Krystallisation enthält gleichfalls noch Nicotinsäure, die den Schmelzpunkt 231 zeigte, für sich am Platinblech erhitzt, fast ohne Rückstand sich verflüchtigte und dabei nicht nach Pyridin roch, deren Kalisalz aber beim Erhitzen den Geruch deutlich zeigte.

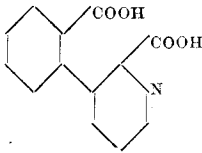
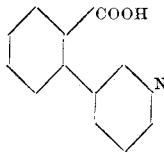
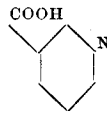
Herr Dr. Brezina theilte freundlichst mit, dass er bei Messung unserer Platindoppelverbindung genau die Zahlen fand, welche das Nicotinsäuredoppelsalz sonst liefert. Die Analyse desselben zeigte gleichfalls dass Nicotinsäure vorlag.

0·2388 Grm. Substanz verloren bei 100° ¹ 0·0142 Grm. H_2O und hinterliess 0·0660 Grm. Pt.

¹ Laiblin gibt an, dass das Platinsalz der Nicotinsäure erst gegen 110° das Wasser abgibt, was nicht ganz richtig, für die Picolinsäure aber giltig ist, ein Unterschied, auf den bisher nicht aufmerksam gemacht wurde.

Berechnet auf $(C_6H_5NO_2)_2H_2Cl_6Pt$	Gefunden
Pt 29·72	29·38
+2H ₂ O 5·20	5·95.

Die Monocarbonsäure geht bei der Oxydation also fast ohne Nebenproducte in eine Monocarbonsäure des Pyridins über, eine Zerfall der durch die Annahme erklärt werden kann, dass jene Carboxylgruppe der Dicarbonsäure, die beim Schmelzen entwich, vom Pyridinrest losgelöst worden ist, und bei der darauffolgenden Oxydation der Phenylrest unter totaler Zerstörung in eine Carboxylgruppe übergang, die mit dem Pyridin verbunden blieb.

 β -Phenylpyridindicarbons. β -Phenylpyridinmono-
carbonsäure.

Nicotinsäure.

Der Nicotinsäure käme darnach die Stellung 1, 3 zu, N gleich 1 gesetzt, so wie es der Eine von uns vor längerer Zeit,¹ gestützt auf das Verhalten der Pyridinpolycarbonsäuren bei der trockenen Destillation, und auf das verschiedene Verhalten der drei Monocarbonsäuren des Pyridins als sehr wahrscheinlich angenommen hatte.

Immerhin liesse sich dagegen der Einwand erheben, beim Schmelzen der Dicarbonsäure des Phenylpyridins entweicht die Carboxylgruppe vom Benzolring, die Monocarbonsäure enthält die COOH Gruppe am Pyridinrest, geht also bei der Oxydation in eine Dicarbonsäure des Pyridins über, u. zw. in die Chinolinsäure deren COOH-Gruppen zweifellos die Stellung (N = 1) 2, 3 besitzen und diese wäre unter Abspaltung von CO₂ in eine Monocarbonsäure umgewandelt worden, deren Stellung ebenso gut 1, 2 wie 1, 3 sein könnte. Dass diese Möglichkeit ausgeschlossen, und die obigen Betrachtungen über Constitution der Phenylpyridinmono-

¹ Monatshefte, I. 800.

carbonsäure und der Nicotinsäure richtig sind, wird später durch die Oxydation des Phenylpyridins bewiesen.

β -Phenylpyridin.

Wenn das Kalksalz der β -Phenylpyridindicarbonsäure mit Ätzkalk gemischt erhitzt wird, entsteht eine ölige Base, von der Zusammensetzung eines Phenylpyridins $C_{11}H_9N$, deren Darstellung wie folgt vorgenommen wurde.

Das mit der fünffachen Menge Ätzkalk sehr sorgfältig vermischte Kalksalz wird in schwer schmelzbaren Röhren, die vorne ausgezogen, rückwärts geschlossen sind und etwa nur zu einem Drittel angefüllt werden, möglichst rasch bis zur Rothgluth erhitzt. In die Vorlage destillirt nebst etwas Wasser ein dunkles theerartig riechendes Öl, im Rohr scheidet sich fast immer ziemlich viel Kohle ab, und die verschiedensten Modificationen in der Destillation, wie Anwendung des Vacuums etc. haben weder daran zu ändern noch die Ausbeute zu verbessern vermocht. Der Grund ist vermuthlich der, dass das Hauptproduct, das wir allerdings nur in geringer Menge fassen konnten, selbst schon bei höherer Temperatur unter beträchtlicher Kohlenabscheidung sich zersetzt.

Aus 30 Grm. Säure wurden so 8 Grm. des Öles erhalten, das zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, von einer geringen Menge widrig riechenden Pechs abfiltrirt, eingedampft und dann mit Ätzkali in Freiheit gesetzt, behufs leichteren Trocknens mit etwas Alkohol vermischt und mit Pottasche getrocknet wurde. In dem Masse als Pottasche das Wasser abschied, fielen kleine Mengen gelblichbrauner Krystalle aus, die auch noch entstanden, als am Wasserbad der Alkohol abdestillirte. Durch Filtration und Waschen mit Äther wurde die Flüssigkeit von denselben befreit. Bei Destillation über freiem Feuer ging zwischen 273—278 (die Hauptmasse bei 275) ein gelbes Öl über, die Destillation stockte dann vollständig, und im Kolben war etwa die Hälfte des früheren Öles als halbverkohlte Masse zurückgeblieben.

Salzsäure brachte einen grossen Theil derselben in Lösung, aber nur eine kleine Menge einer krystallisirten Substanz war

von den mit in Lösung gehenden Harzen durch wiederholtes Einengen und Wiederauflösen in Salzsäure, endlich Fällen mit Soda zu gewinnen, die aller Wahrscheinlichkeit nach mit den früher beschriebenen braunen Krystallen identisch ist.

Das Öl nochmals getrocknet siedet dann unter 748·9 Mm. Druck bei 269—270 uncorr. ist frisch destillirt fast farblos, wird jedoch bei einigem Stehen bräunlich. Es ist schwerer wie Wasser, in Wasser nicht, dagegen in Alkohol und Äther, und in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich, und riecht ähnlich dem Diphenylamin. Die alkoholische Lösung wird von Pikrinsäure krystallinisch gefällt, der Niederschlag löst sich in heissem Alkohol ziemlich leicht auf beim Erkalten schiessen weiche lichtgelbe Nadeln breiig dick an, die bei 161—163·5° uncorr. schmelzen.

Aus der verdünnt salzsauren Lösung fällt Platinchlorid ein in sehr licht orangegelben Nadelchen krystallisirtes Doppelsalz, das in Wasser und verdünnter Salzsäure fast nicht löslich ist und 3 Molekule Krystallwasser enthält, die bei 100° entweichen.

- 1) 0·2887 Grm. bei 100° getrocknet, verloren 0·0202 Grm. H₂O und hinterliessen 0·0732 Grm. Pt.
- 2) 0·1890 Grm. Trockensubstanz einer anderen Darstellung hinterliessen 0·0513 Grm. Pt.

Berechnet	Gefunden	
für $(C_{11}H_9N)_2H_2Cl_6Pt$	1)	2)
Pt 27·08	27·26	27·14
<u>3H₂O 7·00</u>	<u>6·99</u>	—

Die weiter oben beschriebenen bräunlichen Krystalle, die sich aus der alkoholischen Lösung des rohen Phenylpyridin's abschieden, konnten nur sehr unvollständig untersucht werden; sie lösen sich sehr schwierig in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig.

Die geringe Menge liess aber eine vollständige Reinigung nicht zu, so dass auch der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.

Wir würden nicht daran zweifeln, dass dieser krystallisirte Körper ein ketonartiger und das Isomere des weiter unten beschriebenen Diketon's des α -Phenylpyridins ist, mit dem er

auch den Diphenylaminartigen Geruch gemein hat, und sonst Ähnlichkeit zeigt, und dessen Entstehung bei Destillation des Kalksalzes der Phenylpyridindicarbonsäure auch leicht zu verstehen ist, wenn nicht der bemerkenswerthe Unterschied existiren würde, dass der flüchtig beschriebene Körper beim Erhitzen fast vollständig verkohlt, das unten erwähnte Keton aber vollständig destillirbar ist.

Oxydation des β -Phenylpyridins.

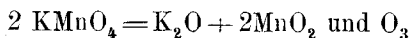
Die Art der Reactionen, die das Phenylpyridin aus dem Naphtylamin liefern, lässt wohl mit einiger Sicherheit den Schluss zu, dass bei Entstehung desselben oder der Zwischenproducte Umlagerungen nicht eintreten. Dies vorausgesetzt lässt sich das β -Phenylpyridin als jenes der theoretisch möglichen drei Phenylpyridine ansehen, in welchem der Phenylrest zum N-Atom des Pyridins in ähnlicher Art angeordnet ist, wie die Methylgruppe des m-Toluidins zur Amidogruppe d. i. in der Stellung 1, 3 den N gleich 1 gesetzt.

Durch Zerstörung des Phenylrestes vermittelt Oxydation konnte nun möglicherweise eine Monocarbonsäure des Pyridins entstehen, deren Carboxylgruppe zum N in derselben Weise also auch in der Stellung 1, 3 angeordnet sein musste und dann war die Constitution einer der drei bisher dargestellten und nach der üblichen Pyridinformel überhaupt möglichen Monocarbonsäuren des Pyridins mit Zugrundelegung der Pyridinformel endgiltig festgestellt.

Die Oxydation erfolgte mit Kaliumpermanganat, die Menge derselben ist nach den Gleichungen



und



berechnet worden. Einmal haben wir die in viel Wasser suspendirte, das andermal die in so viel sehr verdünnter Schwefelsäure gelöste Base oxydirt, als zur Neutralisation des K nothwendig ist. In beiden Fällen, besonders aber im ersten, geht die Oxydation sehr schwer vor sich. Als Hauptproduct des ersten Oxy-

dationsversuch entstanden nicht unerhebliche Mengen von Benzoë-säure, daneben nur Spuren einer Säure von gleichzeitig basischem Charakter. Während der Oxydation war Ammoniak- und Pyridin-geruch zu bemerken, wahrscheinlich ist beim Kochen der alkalisch reagirenden Flüssigkeit der grösste Theil der entstandenen Monocarbonsäure in CO_2 und Pyridin zerfallen.

In der Oxydationsflüssigkeit des zweiten Versuches waren nur Spuren einer Benzoësäure ähnlichen Substanz nachzuweisen; vielleicht verflüchtigte sich die Benzoësäure grösstentheils beim Eindampfen der sauren Flüssigkeit. Dagegen liess sich ein in verdünntem Alkohol lösliches Kalisalz erhalten, das mit Kupferacetat einen grünlichen Niederschlag und dieser mit Schwefelwasserstoff zerlegt eine Säure lieferte, die in Form, Ansehen, Löslichkeit und Geruch mit Nicotinsäure vollständig übereinstimmte, deren Platin- und Kupferverbindung makro- und mikroskopisch vollständig Präparaten aus Nicotinsäure¹ entsprach und endlich bei 228° , also wenig niedriger als beim Schmelzpunkt der Nicotinsäure sich verflüssigte.

Die Nicotinsäure haben wir auch durch Oxydation der β -Phenylpyridinmonocarbonsäure erhalten, der Eine von uns hat mit G. Vortmann Nicotinsäure auch aus einem Dipyridyl gewonnen, das, wie in einer anderen Mittheilung dargelegt wird, zweifellos ein symmetrisches Metaderivat ist, in welchem also in beiden Pyridinresten, die Substitution durch das zweite Pyridylradical in der Stellung 1, 3, ($\text{N}=1$) erfolgte, dies zusammengefasst, ist nicht mehr daran zu zweifeln, dass die Nicotinsäure die Stellung 1, 3 thatsächlich besitzt.

Die Ausbeute an Nicotinsäure wird aus dem Phenylpyridin bei Oxydation durch Chromsäure gewiss weit besser sein, es fehlte uns an Material diesen Versuch auch auszuführen.

α -Naphtochinolin.

Der Eine von uns hat in seiner ersten Mittheilung über das α -Naphtochinolin hervorgehoben, dass die Ausbeute an demselben zu wünschen übrig lässt. Verschiedene Abänderungsversuche

¹ Dargestellt aus Chinolinsäure.

haben hieran nichts zu ändern vermocht. Wir verfahren schliesslich derart, dass wir je 28 Grm. α -Naphthylamin, 13 Grm. Nitrobenzol (statt dem Nitronaphthalin), 50 Grm. Glycerin und 40 Grm. Schwefelsäure im Ölbade erhitzten und nach der ersten Reaction bei 160° fünf Stunden belassen. Auch hier war es vortheilhaft, durch partielles Fällen mit Kalilauge zuerst die entstandenen Harze abzuscheiden.

Die Trennung vom stets zum Theil unverändert bleibenden Naphthylamin erfolgt am einfachsten und vollständigsten in der Weise, dass man in das neutrale Sulfat verwandelt, das schwerlösliche Salz des Naphthylamins durch Lösen in Wasser grösstentheils abscheidet und zum Filtrat kochend so lange Kaliumbichromat zuffliessen lässt, solange noch die Ausscheidung des bekannten blauen Oxydationsproductes des α -Naphthylamins erfolgt.

Die von demselben abfiltrirte gelbliche Lösung mit Ammoniak zersetzt, liefert ein in der Kälte leicht erstarrendes Öl, das nach einmaliger Destillation reines Naphtochinolin liefert.

Eine Anzahl von Salzen des Naphtochinolins hat der Eine von uns schon beschrieben, zur weiteren Charakterisirung haben wir noch einige andere dargestellt.

Chromat. Dasselbe ist in kochendem Wasser ziemlich leicht, schwer dagegen in kaltem löslich und krystallisirt in langen, weichen, gelben Nadeln. Es enthält Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht, auf 100° erhitzt, erleidet es eine geringe Zersetzung, die durch Dunkelwerden und starken Geruch nach Base sich kundgibt. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur riecht es deutlich nach freiem α -Naphtochinolin.

0.2055 Grm. verloren über H_2SO_4 0.0323 Grm. und hinterliessen 0.0462 Grm. Cr_2O_3 .

Berechnet für $(C_{13}H_9N)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden
$Cr \dots\dots 18.34$	18.33
$6H_2O \dots 15.79$	15.72

Jodmethylverbindung. Der Eine von uns hat über dieselbe schon mitgetheilt, dass dieselbe schwieriger entsteht als bei anderen Chinolinderivaten und deshalb bei Darstellung derselben

meist ein grosser Theil des Naphtochinolins unverändert blieb, dessen Trennung im Kleinen wenigstens Schwierigkeiten machte.

Nach sechsstündigem Erhitzen des mit der $1\frac{1}{2}$ der theoretischen Menge Jodmethyl in Methylalkohol gelösten Naphtochinolins auf 100° erhält man jedoch eine klare Lösung, die beim freiwilligem Verdunsten bräunliche Krusten ansetzt, die wiederholt aus Wasser und endlich aus Alkohol krystallisirt, schwach gelbliche Nadeln liefern, die aber schon bei 100° , ja bei längerem Stehen dunkler gefärbt und etwas zersetzt werden. Das Krystallwasser der so erhaltenen Jodmethylverbindung entweicht nicht über Schwefelsäure, leicht aber bei 100° .

1) 0·2802 Grm. verloren bei 100° 0·0264 Grm. H_2O .

2) 0·4576 Grm. gaben 0·3047 Grm. AgJ.

Berechnet	Gefunden	
für $C_{13}H_9N \cdot CH_3J + 2H_2O$	1)	2)
H_2O 10·09	9·42	—
J 35·57	—	35·99.

Oxydation des Naphtochinolins.

Bei gemässiger Oxydation entsteht aus dem α -Naphtochinolin zunächst ein chinonartiger Körper, bei energischeren Reactionen ist dieser nicht mehr wahrnehmbar, sondern eine Dicarbonsäure der Formel $C_{13}H_9NO_4$.

In beiden Fällen sind nicht nur die Wahl des Oxydationsmittels, sondern auch andere Verhältnisse von grossem Einflusse.

Das Chinon des α -Naphtochinolins entsteht sehr glatt, wenn die Base in der dreissigfachen Menge Eisessig gelöst, dann die im zehnfachen Gewicht Eisessig gelöste Menge von Chromsäure, wie sie sich theoretisch berechnet, zugefügt und erhitzt wird, bis die Farbe rein grün geworden ist. Ein allmähiges Zufügen des Oxydationsmittels ist überflüssig, da auch beim Kochen die Oxydation erst dann beginnt, wenn fast alle Chromsäure eingetragen ist. Nach erfolgter Oxydation kocht man auf etwa ein Achtel ab und verdünnt mit Wasser. Alsbald fällt ein dunkelgelbes Öl aus, das bald erstarrt. Nach dem Trocknen löst man in Äther, wobei etwas Naphtochinolinchromat zurückbleibt und krystallisirt den

Rückstand der ätherischen Lösung aus Benzol und dann noch aus Alkohol um.

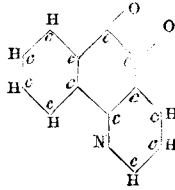
Die beim Erkalten der alkoholischen Lösungen ausfallenden dunkelorange-gelb gefärbten Nadeln besitzen die Zusammensetzung eines Naphtochinolinchinons.

0·2065 Gr. bei 100° getrocknet gaben 0·5657 Gr. CO₂ und 0·0642 Gr. H₂O

Berechnet für C ₁₃ H ₇ NO ₂	Gefunden
C 74·64	74·71
H 3·35	3·45.

Das α -Naphtochinolinchinon ist in Alkohol, in Benzol und Äther ziemlich leicht, schwierig in verdünntem Alkohol, nicht in Wasser löslich, löslich in verdünnten Mineralsäuren, Essigsäure löst es dagegen nur schwierig und die Lösung in wenig Eisessig scheidet auf Wasserzusatz das Chinon wieder ab. Es lässt sich, wenn auch unter Zersetzung destilliren und schmilzt unter Zersetzung und darum undeutlich bei 205 — 207 uncorr. Mit Kalilauge erwärmt, färbt es sich braun und löst sich endlich zu einer anfangs weinrothen, später bräunlichgelben Flüssigkeit. Concentrirte schweflige Säure verwandelt es in einen weissen Körper, der mit Eisenchlorid wieder dunkelgelb wird und wahrscheinlich das Hydrochinon des Naphtochinolins ist.

Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen undeutlichen Prismen aus verdünntem Weingeist in langen Nadeln, aus Benzol in derben prismatischen Krystallen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, wenn die kleine Menge als Chromat regenerirten Naphtochinolins in Abzug gebracht wird, während unter genau denselben günstigen Bedingungen ein Chinon des β -Naphtochinolins nicht zu erhalten war. Nachdem das Chinon des α -Naphtochinolins bei energischer Oxydation nicht, dafür aber die weiter unten als α -Phenylpyridindicarbonsäure beschriebene Säure entsteht, die durch blosse Saueraufnahme ohne Abspaltung von Kohlenstoff entsteht und deren Constitution zweifellos ähnlich der Diphensäure ist, ist es wahrscheinlich, dass das Chinon ein intermediäres Oxydationsproduct ist und demnach folgende Formel besitzt:



α -Phenylpyridindicarbonsäure.

Grössere Mengen Chromsäure, zumal in concentrirter Eisessig- oder verdünnter Schwefelsäurelösung, oxydiren das α -Naphtochinolin weit energischer, wie der Eine von uns schon bei vorläufigen Versuchen constatiren konnte. Versuche, mit Chromsäure glatte Reactionen auszuführen, misslangen aber hier ebenso, wie beim β -Naphtochinolin, da ein grosser Theil der Base schon verbrannt wird, wenn ein anderer noch ganz unverändert geblieben ist, wenn man Concentrationen anwendet, die ein halbwegs bequemes Arbeiten gestatten.

Mit befriedigenden Ausbeuten und ziemlich bequem lässt sich aber auch hier mit Kaliumpermanganat oxydiren und erhielten wir in Ausbeuten bis über 70 Procent der theoretischen ohne Nebenproducte eine Säure der Formel $C_{13}H_9NO_4$. Die Darstellung derselben konnte genau so vorgenommen werden, wie es für die β -Phenylpyridindicarbonsäure beschrieben ist, auch die Abscheidung aus dem schliesslich von Kaliumsulfat befreiten Kalisalz geschieht am einfachsten mit Salzsäure so, wie es für jene mitgetheilt ist, und können wir alles Dasjenige, was über die Möglichkeit, die Säure als Salz eines Schwermetalles auszufällen, im ersten Theil unserer Arbeit gesagt ist, auch hier als gültig erklären.

Die durch Salzsäure in Freiheit gesetzte, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Säure kann entweder durch Krystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden, wobei meist die späteren Krystallisationen die reineren und weisseren sind oder auch dadurch, dass man zuerst in die Salzsäureverbindung überführt und diese dann durch viel Wasser zerlegt; haftet noch Salzsäure an, so kann eine noch chlorhaltige Säure ausfallen, die sich in heissem Wasser auch wieder ziemlich leicht löst, dann aber meist schon ganz frei von Salzsäure abgeschieden wird.

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren rein und ganz weiss erhaltene Säure verlor bei 100° getrocknet nichts an Gewicht und gab bei der Analyse folgende Zahlen.

- 1) 0·2247 Gr. Trockensubstanz gaben 0·5315 Gr. CO₂ und 0·0794 Gr. H₂O.
 2) 0·2954 „ „ „ 0·6964 „ „ „ 0·1031 „ „

Berechnet für C ₁₃ H ₉ NO ₄	Gefunden	
	1)	2)
C.....64·19	64·51	64·28
H..... 3·70	3·98	3·88.

Die Säure enthält gerade soviel C wie das α -Naphtochinolin, ist also ähnlich der β -Phenylpyridindicarbonsäure durch blosse Sauerstoffanlagerung gebildet worden und die Oxydation erfolgte auch hier wie beim Phenanthren. Die Überführung der Säure in das α -Phenylpyridin, wie sie später beschrieben wird, setzt ihre Constitution ausser Zweifel und wollen wir, um diese zu bezeichnen und zum Unterschiede der isomeren β -Säure aus β -Naphtochinolin den Namen α -Phenylpyridindicarbonsäure anwenden.

Die α -Phenylpyridindicarbonsäure ist in Wasser und Alkohol weit schwieriger, als die β -Säure löslich, Alkohol löst reichlicher als Wasser, beide Lösungsmittel in der Hitze viel besser als in der Kälte. Aus beiden Lösungsmitteln krystallisirt sie in kreide-weißen, auch unter dem Mikroskope undeutlichen Kryställchen. Angesäuertes Wasser löst weit leichter, wie reines, bei vorsichtigem Säurezusatz krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung die freie Säure fast vollständig aus, ist zu viel Säure zugesetzt worden, aber nicht mehr.

Die wässrige Lösung der Säure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid schwach röthlich, nicht aber durch Eisenvitriol, Kupferacetat färbt schön berlinerblau, Bromwasser schlägt gelbe krystallinische Flocken nieder, Silbernitrat fällt die wässrige Lösung nicht.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten beim Erhitzen. Anfangs schmilzt sie unter Aufschäumen zu einer gelblichen aber sehr rasch durch grünblau in dunkelindigoblau übergehenden Flüssigkeit, es treten dunkelblaue Dämpfe auf, die sich am oberen Theil des Rohres condensiren, beim stärkeren Erhitzen bilden

sich dunkelviolette Dämpfe und ein grosser Theil der Säure ist kohlig zersetzt geworden.

In Folge dieses Verhaltens ist auch der Schmelzpunkt der Säure schwer zu bestimmen. Von 200 etwa lichtblau, dann grünlich und wieder schwarzblau, schmilzt sie undeutlich zwischen 230—235 uncorr., bei 236° tritt lebhaftes Schäumen ein.

Die erwähnte Reaction zeigen die Metallsalze der Säure nicht, dieselben geben erhitzt ein braunes Destillat, das krystallinisch wird und dem Diphenylamin sehr ähnlich riecht.

Aus der bei gelinder Wärme bereiteten Lösung in rauchender Salpetersäure fällt beim Stehen nichts aus, beim Abdampfen hinterbleiben grosse Prismen, die in Wasser leicht löslich, wahrscheinlich die Salpetersäureverbindung sind und mit Natriumacetat die unveränderte Säure abscheiden, wie Schmelzpunkt, Verhalten beim Erhitzen etc. zeigte. Dagegen kann man mit Brom ein Substitutionsproduct herstellen, das weiter unten beschrieben ist.

Zur Feststellung der Reactionen mit Metallsalzen diene auch hier wieder eine Lösung, die in 50 CC. 1 Grm. Säure, verwandelt in das neutrale Ammonsalz enthielt. Diese zeigte folgendes Verhalten mit:

Chlorcalcium }
Chlorbaryum } keine Niederschläge.

Eisenvitriol: Schwärzlichgelbe Färbung, beim Kochen Trübung.

Eisenchlorid: Bräunlichgelbe Flocken.

Nickelsulfat }
Cobaltchlorid } keine Niederschläge.

Silbernitrat: Feinflockige Fällung, die beim Kochen sich zum Theil löst.

Bleiacetat: Feinpulverig weiss.

Quecksilberchlorid: Gelblichweiss.

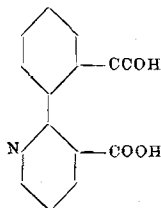
Quecksilberoxydulnitrat: Feinflockig weiss.

Kupferacetat: Schön azurblaue Flüssigkeit, auch bei vorsichtigstem Zusatz keine Fällung. Nach mehrtägigem Stehen bilden sich aber feine violettblaue Nadelchen, die beim Schütteln sich vermehren, so dass in kurzer Zeit die Flüssigkeit dickbreiig erstarrt.

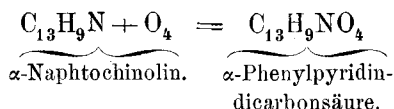
Sämmtliche Niederschläge lösen sich anfangs beim Schütteln und werden erst bei fortgesetztem Zusatz des Fällungsmittels bleibend.

Die Zusammensetzung der aus dem α -Naphthochinolin entstehenden α -Säure, sowie ihr weiteres Verhalten machen es

zweifellos, dass ihre Constitution durch folgende Formel ausgedrückt werden kann



ihre Entstehung durch die Gleichung



Salze der α -Phenylpyridindicarbonsäure.

Kalialze. Das neutrale Kalisalz ist ein durchsichtiger Firniss, der durch Übergiessen mit Alkohol oder Ätheralkohol nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Das saure Kalisalz verhält sich kaum anders. Die im Exsiccator eingedampfte Lösung zeigt wohl allmählich Krystallisation, es gelang uns aber nicht, das Salz in analysirfähigem Zustand zu erhalten, da absoluter Alkohol gar nichts, wenig verdünnter alles löste und auf Zusatz von Wasser Spaltung in freie Säure und Neutralsalz eintrat. Wir haben diese Spaltung zuerst beim Eindampfen von Lösungen beobachtet, die in gewöhnlicher Art durch Vereinigung von 1 Molekul Neutralsalz mit 1 Molekul Säure bereitet waren und da die Möglichkeit doch nicht ausgeschlossen war, dass in verdünnt wässriger Lösung die Umwandlung von Neutralsalz in saures Salz nicht erfolge, ein drittes Salz in der Weise dargestellt, dass wir zu der in Wasser gelösten Säure pro Molekül, 1 Molekül KOH zusetzten. Beim Concentriren schied sich in diesem Falle nichts ab, bei Versuchen die eingedunstete halbkrySTALLINISCHE Masse in analysirfähiger Form zu erhalten, trat die Abscheidung von Säure aber doch wieder ein.

Calciumsalz. $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{CaNO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die mit überschüssigem Calciumcarbonat neutralisirte Säurelösung dampft zu einem dicken

Syrup ein, der langsam kleine Kryställchen abscheidet, die abgeseugt, in heissem Wasser gelöst und durch vorsichtiges Eindampfen wieder zur Krystallisation gebracht wurden. Das Salz krystallisirt in kleinen Täfelchen, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, die kochende bereitete wässrige Lösung lässt es beim Erkalten nicht, sondern immer erst nach dem Eindampfen wieder fallen. Es enthält 2 Molekül Krystallwasser, das erst bei 290° vollständig entweicht, kann aber bis 350° erhitzt werden, ohne sich irgend zu zersetzen.

0·2654 Grm. verloren bis 290° 0·0292 Grm. H_2O . und lieferten 0·1142 Grm. $CaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_4CaNO_4$	Gefunden
Ca 14·23	14·22
2 H_2O . . 11·35	11·00.

Kupfersalz. $C_{13}H_7CuNO_4 + 4H_2O$. Weiter oben ist schon der Schwierigkeit gedacht worden, das Kupfersalz vermittelt Kupferacetat darzustellen. Bequem bekommt man es krystallisirt beim Digeriren der wässrigen Säurelösung mit feingeschlemmtem Kupferoxyde am Wasserbad. Die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelblau und setzt schon beim Concentriren violette Krystalle ab, die beim Erkalten sich noch vermehren, einmal gebildet auch von kochendem Wasser nicht mehr gelöst werden.

Das Salz enthält 4 Moleküle Krystallwasser und wird bei 100° bis 105° vollständig wasserfrei.

0·3066 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0·4639 Grm. CO_2 , 0·1079 Grm. H_2O und 0·0653 Grm. CuO .

Berechnet für $C_{13}H_7CuNO_4 + 4H_2O$	Gefunden
C 41·48	41·26
H 3·99	3·90
Cu 21·01	21·29.

0·1480 Grm. verloren beim Trocknen auf 105° 0·0282 Grm.

Berechnet	Gefunden
4 H_2O . . . 19·15	19·05.

Silbersalz. $C_{13}H_7Ag_2NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ Die sehr verdünnte heisse Ammonsalzlösung gibt mit etwas überschüssigem Silbernitrat vermisch sofort einen krystallinischen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen und auf poröser Platte getrocknet wurde. Am Licht färbt er sich bald violettgrau, erhitzt zersetzt er sich sehr ruhig.

Lufttrocken enthält das Silbersalz $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, die bei 100° entweichen, ohne dass das Salz sich zersetzt.

0·2671 Grm. verloren 0·0150 Grm. H_2O und hinterliessen 0·1187 Grm. Ag.

Berechnet		
für $C_{13}H_7Ag_2NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
Ag44·63	44·44
H_2O 5·58	5·62.

Von der Salzsäureverbindung war schon gelegentlich Reindarstellung der Säure die Rede. Sie ist in wenig Wasser unzersetzt löslich, und hinterbleibt beim Eindunsten der wenig überschüssige Salzsäure enthaltenden Auflösung in weissen Krystallkrusten.

Vor der Analyse wurde sie über Ätzkalk getrocknet.

0·2590 Grm. gaben 0·1343 Grm. AgCl.

Berechnet		
für $C_{13}H_9NO_4 \cdot HCl$		Gefunden
HCl13·07	13·01.

Platindoppelverbindung. $(C_{13}H_9NO_4)_2H_2Cl_6Pt + 3H_2O$. Die verdünnt salzsaure Lösung der Säure mit Platinchlorid vermischt, scheidet die Doppelverbindung erst beim Concentriren über Schwefelsäure in Form schön orangegelber glänzender Blätter ab, die schon in kaltem Wasser leicht, noch leichter in heissem löslich sind und aus heiss gesättigter Lösung erst nach langem Stehen aber unverändert auskrystallisiren. Das Krystallwasser entweicht bei $100-110^\circ$.

0·2706 Grm. verloren beim Trocknen 0·0155 Grm. und hinterliessen 0·0561 Grm. Pt.

Berechnet		
für $(C_{13}H_9NO_4)_2H_2Cl_6Pt + 3H_2O$		Gefunden
Pt 20·74	20·73
H_2O	... 5·74	5·73.

α -Dibromphenylpyridindicarbonsäure.

Beim Übergiessen der feingepulverten Säure mit Brom beobachtet man lebhaftes Aufbrausen und es entsteht ein dicker rothbrauner Brei, der am Wasserbade bei gelinder Wärme eingedampft, eine gelbbraune glasige Masse hinterlässt, die nach Brom riecht, in Alkohol leicht löslich ist, nicht aber in Wasser. Suspendirt man sie in Wasser, so schmilzt sie beim Kochen zu einem lichtgelben Öl, das nach und nach unter Bromverlust sich zu einer schwach lichtgelblichen Flüssigkeit löst, besonders leicht nach Zusatz von etwas Alkohol.

Beim Erkalten fallen krystallinische Körner aus, die sich schon durch ihre lichtgelbliche Farbe und ihre besondere Schwerlöslichkeit von der ursprünglichen α -Säure unterscheiden. Die concentrirte Mutterlauge scheidet wieder dieselbe Substanz ab.

Die gebromte Säure krystallisirt wasserfrei, beim Erhitzen auf 100° färbt sie sich lichtschwefelgelb, sie ist in Wasser sehr schwer löslich, ziemlich gut u. zw. leichter als die bromfreie löst sie warmer Alkohol, aus dem sie dann beim Verdunsten in klaren Krystallkörnern anschießt.

0·2579 Grm. Trockensubstanz mit Ätzkalk geglüht gaben 0·2432 Grm. AgBr.

Berechnet	Gefunden
für $C_{13}H_7Br_2NO_4$	
Br. 39·90	40·13.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt sie unter vorgehender Gelb- und dann Braunfärbung bei $204\text{--}205^\circ$ uncorr. zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit, im Proberohr über freier Flamme erhitzt, verkohlt sie theilweise unter Aufschäumen, gleichzeitig destillirt ein gelbbraunes Öl, das leicht strahlig krystallinisch erstarrt.

Die Lösung des neutralen Ammonsalzes gibt zum Unterschied von der bromfreien Säure mit Fällungsmitteln augenblicklich Niederschläge. Das Kupfersalz ist hellgrün flockig, das Bleisalz weiss, feinpulverig, das Silbersalz weiss gelatinös und wird beim Kochen leicht krystallinisch. Das Nickelsalz ist weisslichgrün, das Kalksalz wird durch Fällung nicht augenblicklich erhalten, sondern krystallisirt erst nach dem Stehen in kleinen, gelblich-

weissen Wärzchen. Eisenvitriol färbt vorübergehend schwach gelb, die Flüssigkeit wird bald trüb, Eisenchlorid fällt gelblich-rothe feine Flocken.

Verhalten der α -Phenylpyridindicarbonsure beim Erhitzen.

5·46 Grm. Säure wurden in einen Kolben gefüllt, der mit einem Chlorecalciumrohr und dann mit einem Kaliapparat in Verbindung stand, dann mit einem atzkalirohr um reine Luft durchsaugen zu können. Beim Erhitzen im olbade zeigte sich bis 210° keine Veränderung, bei 215° begann langsame Gasentwicklung, bei 230° wurde sie lebhafter, gleichzeitig blaute sich der Kolbeninhalt und im Kolbenhals schied sich reichlich Wasser ab. Schliesslich wurde bei 240—245° erhitzt, bei welcher Temperatur die Gasentwicklung nach 1½ Stunden endlich einhielt. Das Gas wurde von der Kalilauge vollständig absorbiert, es konnten sich also nur CO₂ und Wasser gebildet haben, da auch irgend ein durch den Geruch auffindbarer flüchtiger Körper nicht zu beobachten war.

Der blauschwarze Kolbeninhalt gab an kochendes Wasser nicht das geringste ab. Von Lösungsmitteln löste Chloroform noch am besten, es wurde daher die wieder getrockene Substanz mit Chloroform so lange extrahiert als dieselbe sich noch dunkel blau färbte, wobei etwa die Hälfte ungelöst blieb, die Auszugte wurden sodann concentrirt, das zuerst ausgeschiedene abfiltrirt und die dunkelblaue Mutterlauge über Paraffin gestellt; die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle mussten, um von der Mutterlauge befreit zu werden, mit Alkohol angertuhrt, filtrirt und mit Alkohol gewaschen, dann aber möglichst rasch abgepresst und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet werden, da die dunklen Krystalle in Alkohol zwar schwer löslich, aber mit diesem Lösungsmittel in Beruhung sehr leicht zersetzlich sind, wobei die blaue Farbe in eine rothbraune übergeht.

Der dunkle Körper im Vacuum getrocknet gab bei der Analyse

0·2367 Grm. lieferten 0·6785 Grm. CO₂ und 0·853 Grm. H₂O. Gefunden 78·17 Proc. C, 4·00 Proc. H.

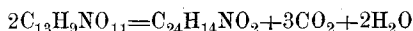
Zahlen, welche von denen, die sich für ein Diketon des Phenyl-

pyridyls berechnen würden, wenig abweichen; berechnet 79·55 C, 3·74 H.

Auch der Gewichtsverlust bei der Darstellung spricht für eine ketonartige Zusammensetzung:

Gefunden: Gesamtverlust (Wasser und Kohlensäure) 1·30 gr. = 16·2 Proc.	
Kohlensäure	0·89 „ ¹ = 17·1 „
Wasser	0·41 „ = 7·5 „

Die Gleichung



verlangt

$$CO_2 = 18·1 \quad H_2O = 7·4 \text{ Proc.}$$

Gewiss ist der Körper nicht das Keton selbst, sondern weit complicirter als dieses zusammengesetzt, und obige Daten können die Bildung nur annähernd veranschaulichen.

Wasser löst die Substanz nicht, Alkohol sehr schwer, Benzol besser, am reichlichsten Chloroform und Eisessig u. zw. mit schön dunkelblauer Farbe. Salzsäure und Kalilauge zersetzen in braunschwarze Harze, Salpetersäure löst orange, Schwefelsäure grün, beim gelinden Erwärmen geht die Farbe in gelbgrün und endlich in braungelb über. Beim Erhitzen im Röhrchen zeigt der Körper genau dieselben Erscheinungen wie die α -Phenylpyridindicarbonsäure, aus der er entstanden ist.

Die Untersuchung desselben wurde schon deshalb nicht weiter geführt, da er sich sehr leicht zersetzt, und unser Material ungenügend war. Am leichtesten tritt Zersetzung in alkoholischer Lösung ein, die bald gelbbraun wird, vorübergehend prächtige grüne Fluorescenz zeigt, die wieder verschwindet und beim Eintrocknen eine neutral reagirende braune Substanz hinterlässt. Wahrscheinlich ist letztere in kleinen Mengen dem analysirten Präparat beigemischt, das sich von den Krystallen, die in kleiner Menge zuerst aus Chloroform ausfielen, dadurch unterscheidet, dass es in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löslich ist, Beobachtungen, die wir aber erst nach Beendigung der Versuche machten.

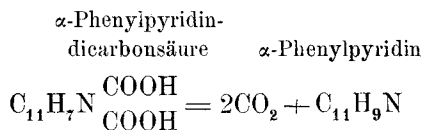
¹ Der Kohlensäureverlust ist etwas zu gering gefunden worden; der Verbindungsschlauch des Kaliapparates riss, ohne dass es augenblicklich bemerkt worden wäre.

Destillation der α -Phenylpyridindicarbonsäure mit Ätzkalk.

Das mit etwa dem fünffachen Gewicht Ätzkalk gemischte Kalksalz zersetzt sich erst bei beginnender Rothgluth und liefert ein gelbes bis braunes Öl, in dem sich bald Krystalle abscheiden. Die Destillation geschah in schwer schmelzbaren Röhren im Vacuum. Die Vorlage war, um Verstopfung im schnabelförmigen Ende des Destillationsrohres zu verhüten, mit heissem Wasser umgeben und stand mit einem U-Rohr in Verbindung, das mit verdünnter Salzsäure benetzte Glasperlen enthielt, um den letzten Rest des Destillationsproductes zu verdichten. Ein zweites U-Rohr wurde anfangs benützt, später aber als unnöthig weggelassen. Unter den beschriebenen Umständen und wenn mit der Erhitzung ziemlich rasch vorgeschritten wird, bleibt der Ätzkalk fast ungefärbt, permanente Gase bilden sich nur in geringer Menge und die Vorlage enthält ausser Wasser nur das schon während der Destillation theilweise erstarrende Öl, das aus zwei Körpern besteht. Zur Trennung derselben löst man die halb feste Masse in der Salzsäure des U-Rohres, das Öl löst sich leicht, die Krystalle bleiben grösstentheils zurück. Einen kleinen Theil derselben erhält man noch, wenn die salzsaure Lösung eingedampft und mit Wasser verdünnt wird, als krystallinischen Niederschlag. Das Filtrat von demselben scheidet, concentrirt und mit Ätzkali vermisch das Öl ab, das aber noch immer kleine Mengen der Krystalle enthält, die durch Destillation getrennt werden können, da sie viel höher sieden als die ölige Base.

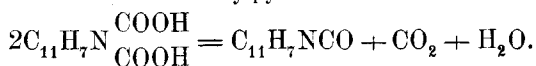
Die Gesamtausbeute beträgt aus 10 Grm. Säure bis 5 Grm. wasserfreies Destillat, das beide Producte so ziemlich in gleicher Menge enthält, ob bei der Destillation die fünffache Menge oder weit weniger Ätzkalk zugesetzt war.

Die Untersuchung hat gezeigt, dass das Öl, das α -Phenylpyridin $C_{11}H_9N$, der feste Körper ein Keton dieser Base ist, welche zwei Körper nach den unten stehenden Gleichungen entstanden sind.



α -Phenylpyridin-

dicarbonsäure

 α -Phenylpyridinketon **α -Phenylpyridin.**

Das durch Ätzkali aus der salzsauren Lösung abgeschiedene phenylirte Pyridin destillirt, mit Pottasche vollständig getrocknet, fast vollständig zwischen 270—275°, im Fractionirkolben bleibt dann hauptsächlich eine kleine Menge des Ketons zurück, von dem etwas auch schon überdestillirt ist, nach mehrtägigem Stehen der Base aber so vollständig auskrystallisirt, dass das abgehobene Öl dann innerhalb zweier Grade siedet.

Der Siedepunkt des ketonfreien Öls liegt bei 749 MM. zwischen 268·5—270·5° uncorr. (Thermometer bei —5° in Korkmitte, Fadentemperatur 40°), ist also derselbe, wie der der isomeren β -Base.

Das α -Phenylpyridin ist frisch destillirt schwach gelb gefärbt, rein nimmt es erst nach mehrtägigem Stehen eine etwas bräunliche Farbe an, es ist schwerer wie Wasser, in Wasser nicht löslich, löslich in Alkohol und Äther. Es besitzt einen angenehmen, dem Diphenylamin sehr ähnlichen Geruch, ist mit Wasserdampf schwer, doch merklich, jedenfalls leichterflüchtig, wie das β -Phenylpyridin. In alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure versetzt, scheidet es hübsche gelbe Nadelchen ab, die zu Schuppen vereinigt, in Alkohol in der Kälte schwer, leicht jedoch in der Hitze löslich sind und im Capillarrohr erhitzt, bei 160° sintern und nicht sehr scharf zwischen 169—172° schmelzen.

Die Lösung in Salzsäure krystallisirt erst nach langem Stehen, und zwar in weichen langen Fäden, die in Wasser äusserst leicht löslich, aber nicht zerfliesslich sind.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrates scheidet mit Platinchlorid vermischt, hellorange gelbe feine Nadelchen ab, die in Wasser, verdünnter Salzsäure, sowie Alkohol und Äther so gut wie nicht löslich sind und Krystallwasser enthalten, das bei 100° entweicht. Die Analyse zeigte die erwartete Zusammensetzung.

0·2821 Grm. verloren 0·0134 Grm. H₂O und gaben dann 0·3604 Grm. CO₂,
0·0711 Grm. H₂O und 0·0736 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_{17}H_9N)_2H_2Cl_6Pt$	Gefunden
C 36·66	36·20
H 2·82	2·93
Pt 27·09	27·38
+2H ₂ O . . 4·76	4·75.

α -Phenylpyridinketon. Die aus dem Rohdestillat erhaltenen Krystalle wurden zunächst durch einmalige Destillation gereinigt, dann, da der Schmelzpunkt nicht scharf war, wiederholt aus Alkohol krystallisirt und so in Form grosser unregelmässiger, weicher Blätter von hell schwefelgelber Farbe erhalten.

Das α -Phenylpyridinketon riecht schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch stärker beim Erwärmen, gerade so wie das Phenylpyridin angenehm obstartig, ähnlich dem Diphenylamin. Es löst sich in Wasser in der Kälte sehr wenig, etwas besser in der Hitze, kochender Alkohol löst ziemlich reichlich und scheidet beim Erkalten fast Alles wieder ab. Kochende, sehr verdünnte Salzsäure löst, in der Kälte fällt aber das Diketon aus, ebenso hinterbleibt es beim Verdunsten seiner Lösung in concentrirter Salzsäure. Es siedet um 315° uncorr. und vollständig unzersetzt, wenn es ganz rein ist, bei 100° verflüchtigt es sich in nur unwägbarbaren Mengen. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt es bei 140—142° zu einer gelben, wieder erstarrenden Flüssigkeit. In Folge seiner Beständigkeit ist die Verbrennung derselben sehr schwierig, die Elementaranalysen mit CuO ergaben zu niedrige Werthe, die vorzügliche Kopfer'sche Methode liess aber auch hier nicht im Stiche.

0·2251 Grm. gaben 0·6270 Grm. CO₂ und 0·0734 Grm. H₂O.

Berechnet für $C_{12}H_7NO$	Gefunden
C 79·55	79·49
H 3·87	3·79.

Pikrinsäureverbindung. Die heisse alkoholische Lösung, mit Pikrinsäure versetzt, scheidet ein Prikat ab, dass bei raschem Erkalten feinpulverig, bei langsamer Bildung aber ein deutlich krystallinischer Niederschlag ist, bestehend aus mikroskopischen Täfelchen, die meist in Büscheln angeordnet sind. Es ist hellgelb gefärbt, in kaltem Alkohol schwer, leicht aber in heissem löslich.

Im Capillarrohr erhitzt, sintert es von 160° angefangen und schmilzt nach starkem Erweichen sehr undeutlich zwischen 195 — 199° zur rothbraunen krystallinisch wieder erstarrenden Flüssigkeit.

Das Chromat bildet rothe Prismen, die aus verdünnter Schwefelsäure unverändert krystallisiren und ist beim Kochen sehr beständig.

Das Platindoppelsalz ist in Farbe und Löslichkeit vom Chloroplatinat des α -Phenylpyridins nicht zu unterscheiden, es bildet gleichfalls Prismen, die auch in der Form denen der α -Phenylpyridindoppelverbindung sehr ähneln, aber lufttrocken wasserfrei sind.

0.2747 Grm. bei 100° getrocknet gab 0.3766 Grm. CO_2 , 0.0633 Grm. H_2O und 0.0697 Grm. Pt.

Berechnet für $(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NO})_2\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$	Gefunden
C 37.30	37.39
H 2.08	2.56
Pt. 25.26	25.37.

Das Keton ist auch gegen Oxydationsmittel sehr beständig; so war, als dasselbe mit so viel Chromsäure und Schwefelsäure in concentrirter Lösung gekocht wurde, als zur Bildung von Pyridindi- und Pyridinmonocarbonsäure nothwendig ist (0.63 Grm. Keton, 3.5 CC. H_2SO_4 , 4 Grm. CrO_3 , 30 Grm. H_2O), noch nach 18 Stunden etwa die Hälfte unverändert und als Chromat wieder auskrystallisirt, während die Oxydationsflüssigkeit charakterisirte Producte nicht enthielt (von Chinolinsäure, auf die speciell gesucht wurde, sind auch nicht Spuren gebildet worden), die andere Hälfte ist also total verbrannt.

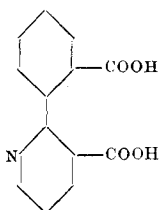
Die Bildung des Keton's findet nur ganz untergeordnet statt und man erhält fast ausschliesslich nur α -Phenylpyridin, wenn man derart für innige Mischung sorgt, dass die Säure in Natronlauge gelöst und mit der Lösung die zehnfache Menge Ätzkalk gelöscht wird. Das so erhaltene Phenylpyridin diente bei der unten beschriebenen Oxydation mit Chromsäure.

Oxydation des α -Phenylpyridins.

Die Constitution des α -Phenylpyridin's ist in demselben Masse sichergestellt, wie die des β -Phenylpyridins und seine

Oxydation konnte in derselben Weise Aufklärung verschaffen, welche von den drei bekannten Pyridinmonocarbonsäuren die Stellung $N=1$, $COOH=2$ besitze, wie es beim β -Phenylpyridin für die Säure der Stellung 1, 3 auseinandergesetzt ist.

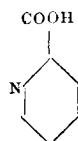
Die Constitution des α -Phenylpyridins, der Dicarbonsäure, aus der es erhalten wurde, und der Pyridincarbonsäure, in die es übergeht, wenn sein Phenylrest zur Carboxylgruppe oxydirt wird, zeigen nachstehende Formeln:



α -Phenylpyridindicarbonsäure.



α -Phenylpyridin.



α -Pyridinmonocarbonsäure.

Nachdem, wie aus früherem hervorgeht, die Nicotinsäure aus dem α -Phenylpyridin nicht entstehen kann, konnte dieses γ -Pyridinmonocarbonsäure oder Picolinsäure liefern und Betrachtungen, die der Eine von uns schon vor längerer Zeit veröffentlicht hat, machten uns die Bildung der letztgenannten Säure sehr wahrscheinlich.

Hoogewerff und van Dorp¹ haben allerdings bemerkt dass die Annahme, die Picolinsäure hätte die Stellung 1, 2, nicht richtig sein könne, da dann für die γ -Pyridincarbonsäure nur die Stellung 1, 4 übrig bleibt, dagegen aber der Umstand spreche, dass drei Dicarbonsäuren des Pyridins eine Carboxylgruppe in der Stellung der γ -Säure besitzen, da sie beim Schmelzen in die letztere übergehen, was auf Grund der üblichen Pyridinformel nicht erklärbar sei.

Wie der Eine von uns aber schon früher bemerkt hat, ist dieser einzige Einwand desshalb unsicher, da die dritte von den eben genannten Dicarbonsäuren des Pyridins, die von Böttlinger dargestellte Pyridindicarbonsäure,² aller Wahrscheinlichkeit

¹ Ber. XIV, 646.

² Ber. XIV, 67.

nach nichts anderes, als unreine Cinchomeronsäure sein dürfte, also doch nur zwei die γ -Säure liefernde Dicarbonsäuren existiren, was mit der Stellung 1, 4 vollkommen vereinbarlich ist.

Bei den Oxydationsversuchen haben wir wo möglich Operationen vermieden, bei denen Picolinsäure sich hätte zersetzen oder verflüchtigen können, da die Picolinsäure sich nicht nur wie Ost fand und wir bestätigen können, beim Eindampfen verflüchtigt, sondern auch beim Kochen leicht in Pyridin und CO_2 zerlegt.

Die Oxydation des Phenylpyridins mit Kaliumpermanganat, wurde in Essigsäure-Lösung, sonst aber unter denselben Verhältnissen vorgenommen, wie die des β -Phenylpyridins; sie geht noch viel langsamer und bei der Aufarbeitung der Oxydationsflüssigkeit erhielten wir nur Spuren eines grünlichen Kupfersalzes, das zwar eine Säure von gleichzeitig basischem Charakter enthielt, nicht aber irgend eine Pyridincarbonsäure, neben dieser noch Spuren einer beim Schütteln mit Äther löslichen Säure, vielleicht Benzoësäure.

Der relativ günstige Verlauf der Oxydation der β -Phenylpyridincarbonsäure veranlasste die Oxydation mit Chromsäure doch zu versuchen, wenn auch der vorläufige Versuch mit dem Keton des α -Phenylpyridins resultatlos verlaufen war.

5 Grm. α -Phenylpyridin mit 45 Grm. H_2SO_4 in 100 CC. Wasser gelöst, wurden zum Kochen erhitzt und allmählig die Lösung von 30 Grm. Chromsäure zugefügt; nach kurzem Kochen trat CO_2 -Entwicklung ein; es wurde das Kochen am Rückflusskühler fortgesetzt solange Chromsäure eingetragen wurde, dann von Zeit zu Zeit ein Theil der Flüssigkeit abdestillirt, wieder vor dem Rückflusskühler gekocht, bis endlich die Flüssigkeit rein grün war. Diese, kochend anfangs mit Ätzkali, dann mit Pottasche bis zur ganz schwach alkalischen Reaction versetzt, schied neben dem Chromoxyd eine kleine Quantität von Krystallen ab, die offenbar das oben beschriebene Keton sind, das in der Base noch enthalten war und bei der Oxydation unangegriffen blieb. Das gelbliche Filtrat wurde concentrirt, genau neutralisirt, mit Alkohol das Kaliumsulfat gefällt, der Rückstand der alkoholischen Lösung nochmals vermittelt Alkohol von einer kleinen Menge Kaliumsulfat befreit und so endlich ein in Wasser spielend leicht

lösliches Kalisalz erhalten, das, auf dem Platinblech erhitzt, intensiv nach Pyridin roch.

Vorsichtig mit Kupferacetat vermischt, färbte sich die gelbe Lösung desselben dunkelblaugrün und schied allmählig ein schweres, blaues Salz ab, dem sich später ein gelbliches beimischte. Das mit kaltem Wasser gewaschene Gemisch gibt an kochendes Wasser das blaue Salz leicht ab, während das gelbliche ungelöst bleibt. Aus dem tiefblauen Filtrate schiessen beim Erkalten violettblaue Prismen an, die mit SH_2 zersetzt, eine fast ungefärbte Lösung lieferten, aus der zuerst einige Stäubchen einer sehr schwer löslichen, dann aber ziemlich reichlich Nadelchen einer in Wasser äusserst leicht löslichen Säure anschossen. Die Letztere gibt, mit concentrirter Salzsäure übergossen, in Salzsäure schwer lösliche Prismen, mit Platinchlorid allmählig Krystalle von dunkel orange-gelber Farbe; beide Verbindungen und ebenso auch das Kupfersalz sind von Präparaten, dargestellt aus Picolinsäure, herrührend aus Picolin, nicht zu unterscheiden.

Die Säure schmilzt bei $134\text{--}136^\circ$, während Weidel den Schmelzpunkt bei $134\cdot5\text{--}136^\circ$, Ost den Schmelzpunkt 136° beobachtet haben.

Herr Dr. Brezina hat bei krystallographischer Messung der Platindoppelverbindung vollständige Übereinstimmung mit jener der Picolinsäure constatirt. Wir fühlen uns verpflichtet, demselben für seine werthvolle Unterstützung besten Dank zu sprechen.

Die Analyse des Doppelsalzes gab die erforderlichen Werthe: $0\cdot2658$ Grm. verloren zwischen $105\text{--}110^\circ$ $0\cdot0140$ Grm. H_2O und hinterliessen $0\cdot0753$ Grm. Pt.

Berechnet	Gefunden
für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}+2\text{H}_2\text{O}$	
H ₂ O $5\cdot20$	$5\cdot27$
Pt $28\cdot20$	$28\cdot33$

Das Krystallwasser des Platinsalzes entweicht zum Unterschiede von dem der Nicotinsäure bei 100° nicht im geringsten, leicht aber zwischen $105\text{--}110^\circ$.

Alle diese Thatsachen lassen keinen Zweifel aufkommen, dass Picolinsäure vorliegt, die Picolinsäure also die Stellung 1, 2 besitzt. Nachdem wir nun auch nachgewiesen haben, dass der Nicotinsäure die Stellung 1, 3 zukommt, muss die dritte Mono-

carbonsäure des Pyridins, die γ -Säure, die Stellung 1, 4 haben, die Stellung der drei Säuren ist also wirklich derart, wie es früher als wahrscheinlich ausgesprochen worden ist.

Die Verschiedenheit der Eigenschaften der drei Pyridinmonocarbonsäuren ist von ihrer Stellung bedingt und in sehr augenfälliger Weise.

Die Picolinsäure, deren Carboxylgruppe dem N benachbart ist, hat den niedrigsten Schmelzpunkt, die grösste Löslichkeit in Wasser, die geringste Beständigkeit beim Erhitzen, die γ -Pyridindicarbonsäure, deren Carboxylgruppe am entferntesten vom N ist, den höchsten Schmelzpunkt, (wahrscheinlich) die geringste Löslichkeit in Wasser, die grösste Beständigkeit beim Erhitzen, die Nicotinsäure, deren COOH in mittlerer Entfernung sich befindet, steht in all ihren Eigenschaften auch in der Mitte.

Die Consequenzen, die sich jetzt mit Sicherheit ziehen lassen, hat der Eine von uns früher schon genannt, sie sind im Allgemeinen so nahe liegend, dass ein weiteres Eingehen nicht nothwendig ist.

Es sei nur darauf verwiesen, dass unter Anderem die Constitution der im Pyridinkern substituirtten Lepidine jetzt sehr leicht festgestellt werden kann, wenn aus denselben Picolindicarbonsäuren, aus diesen dann die Picoline dargestellt werden, die entweder als solche oder nach Überführung in die Carbonsäure über Stellung der Methylgruppe Aufschluss geben müssen.

Den Zusammenhang der Körper, die in vorstehender Abhandlung beschrieben sind, stellt folgende Tabelle dar:

α -Naphthylamin	$C_{10}H_9N$	β -Naphthylamin
α -Naphthochinolin	$C_{13}H_9N$	β -Naphthochinolin
α -Phenylpyridindicarbonsäure	$C_{13}H_9NO_4$	β -Phenylpyridindicarbonsäure
α -Phenylpyridin	$C_{11}H_9N$	β -Phenylpyridin
α -Pyridinmonocarbonsäure, identisch mit Picolinsäure	$C_6H_5NO_2$	β -Pyridinmonocarbonsäure, identisch mit Nicotinsäure.
